



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 066 817 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
10.01.2001 Bulletin 2001/02

(51) Int Cl.7: **A61K 7/02, A61K 7/48**

(21) Numéro de dépôt: **00401973.3**

(22) Date de dépôt: **07.07.2000**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: **08.07.1999 FR 9908960**

(71) Demandeur: **L'OREAL
75008 Paris (FR)**

(72) Inventeur: **Bara, Isabelle
75013 Paris (FR)**

(74) Mandataire: **Kromer, Christophe
L'OREAL - D.P.I.,
6, rue Bertrand Sinholle
92585 Clichy Cedex (FR)**

(54) **Composition de maquillage comprenant des fibres**

(57) L'invention a pour objet un procédé cosmétique de maquillage ou de soin de la peau comprenant l'application sur la peau d'une composition cosmétique contenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, des fibres et un polymère filmogène sous forme de par-

ticules en dispersion aqueuse.

L'invention a aussi pour objet une composition cosmétique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, un polymère filmogène de polyuréthane sous forme de particules en dispersion aqueuse et des fibres.

EP 1 066 817 A1

Description

[0001] La présente invention a pour objet un procédé de maquillage ou de soin de la peau comprenant l'application d'une composition cosmétique comprenant des fibres et une dispersion aqueuse de polymère filmogène. L'invention a aussi pour objet une composition cosmétique comprenant des fibres et une dispersion aqueuse de polymère filmogène de polyuréthane. Le procédé de maquillage et la composition sont plus particulièrement destinés au maquillage du corps, de la peau du visage, y compris les lèvres, des paupières, des oreilles (et notamment le lobe) d'êtres humains.

[0002] Les produits de maquillage sont couramment employés pour apporter de la couleur, mettre en valeur certaines parties de la peau ou des phanères, ou bien encore procurer un aspect brillant, mat, satiné à la peau ou aux phanères. Ces produits sont habituellement appliqués sous la forme d'une mince couche uniforme. Toutefois, lorsque la peau présente des imperfections comme des taches, des boutons ou des cicatrices, ces imperfections ne sont pas bien camouflées du fait de la minceur du maquillage, notamment parce que le relief de ces imperfections ressort malgré le maquillage et n'est pas uniformisé.

[0003] Par ailleurs, avec l'évolution de la mode, les consommateurs, plus exigeants, recherchent de nouveaux produits de maquillage permettant d'obtenir des effets de maquillage originaux ou particuliers, et notamment conférant des transformations visibles du visage ou du corps maquillés.

[0004] Il est connu du document JP-A-7-196440 d'utiliser des fibres dans une composition de maquillage de la peau pour conférer à la peau un toucher velouté. Toutefois, les fibres dans ce type de composition n'adhèrent pas bien sur la peau et ont tendance à s'éliminer dans le temps. Une telle composition ne convient donc pas pour camoufler efficacement et durablement les imperfections de la peau.

[0005] La présente invention a donc pour but de proposer une composition de maquillage permettant d'obtenir un maquillage bien adhérent sur la peau et camouflant.

[0006] Les inventeurs ont découverts qu'un tel maquillage pouvait être obtenu en utilisant des fibres associées à un polymère filmogène en dispersion aqueuse. Le maquillage obtenu présente une bonne tenue, notamment il est résistant aux frottements et à l'eau. Les fibres ont une bonne cohésion dans le film de polymère et permet ainsi de camoufler les imperfections de la peau maquillée, durablement.

[0007] Il est connu des documents JP-A-57-158714, JP-A-9-263518 et JP-A-7-179323 des compositions de mascara comprenant des fibres et une dispersion aqueuse de polymère acrylique ou d'acétate de vinyle. Toutefois, ces documents ne suggèrent nullement d'utiliser ces compositions pour la peau pour en camoufler les imperfections. En particulier, les exigences quant au

film déposé sont différentes : un film formé sur la peau ou les lèvres doit pouvoir suivre leurs mouvements.

[0008] De façon plus précise, la présente invention a pour objet un procédé cosmétique de maquillage ou de soin de la peau, comprenant l'application sur la peau d'une composition cosmétique contenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, des fibres, caractérisé par le fait que la composition comprend un polymère filmogène sous forme de particules en dispersion aqueuse.

[0009] L'invention a également pour objet une composition cosmétique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, un polymère filmogène sous forme de particules en dispersion aqueuse et des fibres, caractérisée par le fait que le polymère filmogène est un polyuréthane.

[0010] L'invention a aussi pour objet l'utilisation de fibres et de polymère filmogène sous forme de particules en dispersion aqueuse dans une composition cosmétique de maquillage de la peau pour obtenir un maquillage de bonne tenue et/ou résistant à l'eau et/ou aux frottements et/ou camouflant la peau.

[0011] En plus des avantages mentionnés ci-dessus, la composition selon l'invention confère un maquillage présentant un effet de tissu, comme le velours, la dentelle ou la fourrure. Ce maquillage permet notamment d'imiter un vêtement.

[0012] Les fibres utilisables pour le procédé de l'invention peuvent être des fibres d'origine synthétique ou naturelle, minérale ou organique. Elles peuvent être courtes ou longues, unitaires ou organisées par exemple tressées, creuses ou pleines. Leur forme peut être quelconque et notamment de section circulaire ou polygonale (carrée, hexagonale ou octogonale) selon l'application spécifique envisagée. En particulier, leurs extrémités sont épointées et/ou polies pour éviter de se blesser.

[0013] En particulier, les fibres ont une longueur allant de 1 nm à 50 mm, de préférence de 10 nm à 5 mm et mieux de 0,1 mm à 1,5 mm. Leur section peut être comprise dans un cercle de diamètre allant de 2 nm à 1 mm, de préférence allant de 20 nm à 500 µm et mieux de 500 nm à 20 µm. Le poids des fibres est souvent donné en denier ou décitex.

[0014] Les fibres peuvent être celles utilisées dans la fabrication des textiles et notamment des fibres de soie, de coton, de laine, de lin, des fibres de cellulose (ou rayonne) notamment extraites du bois, des légumes ou des algues, de polyamide (Nylon®), de viscose, d'acétate notamment d'acétate de rayonne, de poly-(p-phénylène-téréphtalamide) (ou aramide) comme le Kevlar®, de polymère acrylique notamment de polyméthacrylate de méthyle ou de poly 2-hydroxyéthyl méthacrylate, de polyoléfine et notamment de polyéthylène ou de polypropylène, de verre, de silice, de carbone notamment sous forme graphite, de polytétrafluoroéthylène (comme le Téflon®), de collagène insoluble, de polyesters, de polychlorure de vinyle ou de vinylidène, d'al-

cool polyvinylique, de polyacrylonitrile, de chitosane, de polyuréthane, de polyéthylène phtalate, des fibres formées d'un mélange de polymères tels que ceux mentionnés ci-avant, comme des fibres de polyamide/polyester.

[0015] Par ailleurs, les fibres peuvent être traitées ou non en surface, enrobées ou non. Comme fibres enrobées utilisables dans l'invention, on peut citer des fibres de polyamides enrobées de sulfure de cuivre pour un effet anti-statique (par exemple le R-STAT de chez Rhodia) ou un autre polymère permettant une organisation particulière des fibres (traitement de surface spécifique) ou traitement de surface induisant des effets de couleurs/hologrammes (fibre Lurex de chez Sildorex, par exemple).

[0016] De préférence, on utilise des fibres d'origine synthétiques et en particulier des fibres organiques, comme celles utilisées en chirurgie. Avantageusement, on utilise des fibres insolubles dans l'eau.

[0017] Les fibres utilisables dans la composition selon l'invention sont préférentiellement des fibres de polyamide, de poly-(p-phénylène-téréphtalamide) ou de cellulose. Leur longueur peut aller de 0.1 à 50 mm, de préférence de 0.25 à 1.6 mm et leur section peut être comprise dans un cercle de diamètre moyen pouvant aller de 5 µm à 1 mm. En particulier, on peut utiliser les fibres de polyamide commercialisées par les Etablissements P. Bonte sous le nom Polyamide 0.9 Dtex 0.3 mm, ayant un diamètre moyen de 6µm, un poids d'environ (0.9 dtex) et une longueur allant de 0,3 mm à 1,5 mm. On peut aussi utiliser les fibres de poly-(p-phénylène-téréphtalamide) de diamètre moyen de 12 µm et de longueur d'environ 1,5 mm comme celles vendues sous le nom de Kevlar Floc par la société Du Pont Fibres ou bien encore les fibres de celluloses (ou de rayonne) ayant un diamètre moyen de 50 µm et une longueur allant de 0,5 mm à 6 mm comme celles vendues sous le nom de Natural rayon flock fiber RC1BE - N003 - M04 par la société Claremont Flock. On peut également utiliser des fibres de polyéthylène comme celles vendues sous le nom de Shurt Stuff 13 099 F par la société Mini Fibers.

[0018] La concentration en fibres est fonction de l'application spécifique et du type de produit envisagé. En pratique, les fibres peuvent être présentes en une teneur allant de 0,1 % à 99 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,5 % à 50 % en poids, et mieux de 1 % à 30 % en poids.

[0019] La composition selon l'invention contient un polymère filmogène se présentant sous la forme de particules en dispersion aqueuse, connu généralement sous le nom de latex ou pseudolatex, pour permettre une bonne cohésion et un bon maintien des fibres.

[0020] Dans la présente demande, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film isolable.

[0021] Par polymère sous forme de particules en dis-

persion aqueuse, on entend une phase contenant de l'eau et éventuellement un composé soluble dans l'eau, dans laquelle est dispersé directement le polymère sous forme de particules.

[0022] Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle, et leurs mélanges.

[0023] Par polymère filmogène radicalaire, on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères à insaturation notamment éthylénique, chaque monomère étant susceptible de s'homopolymériser (à l'inverse des polycondensats). Les polymères filmogènes de type radicalaires peuvent être notamment des polymères, ou des copolymères, vinyliques, notamment des polymères acryliques.

[0024] Les polymères filmogènes vinyliques peuvent résulter de la polymérisation de monomères à insaturation éthylénique ayant au moins un groupement acide et/ou des esters de ces monomères acides et/ou des amides de ces monomères acides.

[0025] On utilise de préférence des polymères filmogènes radicalaires anioniques, c'est-à-dire des polymères ayant au moins un monomère à groupement acide.

[0026] Comme monomère porteur de groupement acide, on peut utiliser des acides carboxyliques insaturés α,β -éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide itaconique. On utilise de préférence l'acide (méth)acrylique et l'acide crotonique, et plus préférentiellement l'acide (méth)acrylique.

[0027] Les esters de monomères acides sont avantageusement choisis parmi les esters de l'acide (méth)acrylique (encore appelé les (méth)acrylates), notamment des (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'alkyle en C₁-C₂₀, de préférence en C₁-C₈, des (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en C₆-C₁₀, des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en C₂-C₆.

Parmi les (méth)acrylates d'alkyle, on peut citer le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de lauryle.

Parmi les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, on peut citer l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle.

Parmi les (méth)acrylates d'aryle, on peut citer l'acrylate de benzyle et l'acrylate de phényle.

Les esters de l'acide (méth)acrylique particulièrement préférés sont les (méth)acrylates d'alkyle.

[0028] Selon la présente invention, le groupement alkyle des esters peut être soit fluoré, soit perfluoré, c'est-à-dire qu'une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène du groupement alkyle sont substitués par des atomes de fluor.

[0029] Comme amides des monomères acides, on

peut par exemple citer les (méth)acrylamides, et notamment les N-alkyl (méth)acrylamides, en particulier d'alkyl en C₂-C₁₂. Parmi les N-alkyl (méth)acrylamides, on peut citer le N-éthyl acrylamide, le N-t-butyl acrylamide et le N-t-octyl acrylamide.

[0030] Les polymères filmogènes vinyliques peuvent également résulter de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation de monomères choisis parmi les esters vinyliques et les monomères styréniques. En particulier, ces monomères peuvent être polymérisés avec des monomères acides et/ou leurs esters et/ou leurs amides, tels que ceux mentionnés précédemment.

Comme exemple d'esters vinyliques, on peut citer l'acétate de vinyle, le néodécanoate de vinyle, le pivalate de vinyle, le benzoate de vinyle et le t-butyl benzoate de vinyle.

Comme monomères styréniques, on peut citer le styrène et l'alpha-méthyl styrène.

[0031] La liste des monomères donnée n'est pas limitative et il est possible d'utiliser tout monomère connu de l'homme du métier entrant dans les catégories de monomères acryliques et vinyliques (y compris les monomères modifiés par une chaîne siliconée).

[0032] Comme polymère filmogène acrylique utilisable selon l'invention, on peut citer ceux vendus sous les dénominations NEOCRYL XK-90®, NEOCRYL A-1070®, NEOCRYL A-1090®, NEOCRYL BT-62®, NEOCRYL A-1079®, NEOCRYL A-523® par la société ZENECA, DOW LATEX 432® par la société DOW CHEMICAL.

[0033] On peut ainsi citer, parmi les polycondensats utilisables comme polymère filmogène, les polyuréthanes anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères, les polyuréthanes-acryliques, les poly-uréthanes-polyvinylpyrrolidones, les polyester-polyuréthanes, les polyéther-polyuréthanes, les polyurées, les polyurée/polyuréthanes, et leurs mélanges.

[0034] Le polyuréthane filmogène peut être, par exemple, un copolymère polyuréthane, polyurée/uréthane, ou polyurée, aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, comportant seule ou en mélange :

- au moins une séquence d'origine polyester aliphatique et/ou cycloaliphatique et/ou aromatique, et/ou,
- au moins une séquence siliconée, ramifiée ou non, par exemple polydiméthylsiloxane ou polyméthylphénylsiloxane, et/ou
- au moins une séquence comportant des groupes fluorés.

[0035] Les polyuréthanes filmogènes tels que définis dans l'invention peuvent être également obtenus à partir de polyesters, ramifiés ou non, ou d'aldéhydes comportant des hydrogènes mobiles que l'on modifie par réaction avec un diisocyanate et un composé organique bifonctionnel (par exemple dihydro, diamino ou hydroxyamino), comportant en plus soit un groupement

acide carboxylique ou carboxylate, soit un groupement acide sulfonique ou sulfonate, soit encore un groupement amine tertiaire neutralisable ou un groupement ammonium quaternaire. Comme polyuréthane filmogène utilisable selon l'invention on peut utiliser ceux commercialisés sous les dénominations NEOREZ R-981®, NEOREZ R-974® par la société ZENECA, les AVALURE UR-405®, AVALURE UR-410®, SANCURE 875®, SANCURE 2060®, AVALURE UR-425®, AVALURE UR-430®, SANCURE 861®, SANCURE 878®, AVALURE UR-450® par la société GOODRICH.

[0036] Parmi les polycondensats filmogènes, on peut également citer les polyesters, les polyesters amides, les polyesters à chaîne grasse, les polyamides, et les résines époxyesters.

[0037] Les polyesters peuvent être obtenus, de façon connue, par polycondensation d'acides dicarboxyliques avec des polyols, notamment des diols.

L'acide dicarboxylique peut être aliphatique, alicyclique ou aromatique. On peut citer comme exemple de tels acides : l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide diméthylmalonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide 2,2-diméthylglutarique, l'acide azélaïque, l'acide subérique, l'acide sébacique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide itaconique, l'acide phthalique, l'acide dodécanedioïque, l'acide 1,3-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique, l'acide isophthalique, l'acide téréphthalique, l'acide 2,5-norborane dicarboxylique, l'acide diglycolique, l'acide thiodipropionique, l'acide 2,5-naphtalenedicarboxylique, l'acide 2,6-naphtalenedicarboxylique. Ces monomères acide dicarboxylique peuvent être utilisés seuls ou en combinaison d'au moins deux monomères acide dicarboxylique. Parmi ces monomères, on choisit préférentiellement l'acide phthalique, l'acide isophthalique, l'acide téréphthalique.

[0038] Le diol peut être choisi parmi les diols aliphatiques, alicycliques, aromatiques. On utilise de préférence un diol choisi parmi : l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le 1,3-propanediol, le cyclohexane diméthanol, le 4-butanediol. Comme autres polyols, on peut utiliser le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol, le triméthylol propane.

[0039] Les polyesters amides peuvent être obtenus de manière analogue aux polyesters, par polycondensation de diacides avec des diamines ou des amino alcools. Comme diamine, on peut utiliser l'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la méta- ou para-phénylènediamine. Comme aminoalcool, on peut utiliser la monoéthanolamine.

[0040] Le polyester peut en outre comprendre au moins un monomère portant au moins un groupement -SO₃M, avec M représentant un atome d'hydrogène, un ion ammonium NH₄⁺ ou un ion métallique, comme par exemple un ion Na⁺, Li⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺. On peut utiliser notamment un monomère aromatique bifonctionnel comportant un tel groupement -SO₃M.

[0041] Le noyau aromatique du monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement $-SO_3M$ tel que décrit ci-dessus peut être choisi par exemple parmi les noyaux benzène, naphthalène, anthracène, diphenyl, oxydiphenyl, sulfonyldiphenyl, méthylènediphenyl. On peut citer comme exemple de monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement $-SO_3M$: l'acide sulfoisophtalique, l'acide sulfotéréphtalique, l'acide sulfophtalique, l'acide 4-sulfonaphtalène-2,7-dicarboxylique.

On préfère utiliser dans les compositions objet de l'invention des copolymères à base d'isophtalate/sulfoisophtalate, et plus particulièrement des copolymères obtenus par condensation de di-éthylèneglycol, cyclohexane di-méthanol, acide isophtalique, acide sulfoisophtalique. De tels polymères sont vendus par exemple sous le nom de marque Eastman AQ par la société Eastman Chemical Products.

[0042] Les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, peuvent être choisis parmi la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les polymères cellulose insolubles dans l'eau, et leurs mélanges.

[0043] On peut encore citer les polymères résultant de la polymérisation radicalaire d'un ou plusieurs monomères radicalaires à l'intérieur et/ou partiellement en surface, de particules préexistantes d'au moins un polymère choisi dans le groupe constitué par les polyuréthanes, les polyuréés, les polyesters, les polyesteramides et/ou les alkydes. Ces polymères sont généralement appelés polymères hybrides.

[0044] Avantagusement, on peut utiliser un polymère filmogène apte à former un film vérifiant, dans les conditions de mesure définies avant les exemples, au moins une des conditions physico-chimiques suivantes :

- un module de Young inférieur à environ 200 MPa, de préférence inférieur à environ 100 MPa, et préférentiellement inférieur à 80 MPa, et/ou
- une elongation supérieure à environ 200%, et, de manière préférentielle, supérieure à 300%, et/ou
- une dureté inférieure à 110 secondes, de préférence inférieure à 70 secondes, plus préférentiellement inférieure à 55 secondes.

[0045] La dispersion comprenant un ou plusieurs polymères filmogènes peut être préparée par l'homme du métier sur base de ses connaissances générales.

[0046] La taille des particules de polymères en dispersion aqueuse peut aller de 10 à 500 nm, et est de préférence de 20 à 300 nm.

[0047] Le polymère en dispersion aqueuse peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 1 % à 50 % en poids, de préférence de 5 % à 40 % en poids, de matière sèche de polymères filmogènes par rapport au poids total de la composition.

[0048] La composition selon l'invention peut com-

prendre un agent auxiliaire de filmification favorisant la formation d'un film avec les particules du polymère filmogène. Un tel agent de filmification peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée, et notamment être choisi parmi les agents plastifiants et les agents de coalescence.

[0049] Le milieu de la composition de l'invention est avantagusement un milieu aqueux contenant de l'eau. La teneur en eau dans la composition peut aller de 1 % à 70 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 1 % à 50 % en poids.

[0050] La composition peut contenir un agent épaississant pour faciliter l'application de la composition sur la peau.

[0051] Parmi les agents épaississants utilisables selon l'invention, on peut citer :

- les épaississants cellulose hydrosoluble tels que l'hydroxyéthylcellulose, la méthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose et la carboxyméthylcellulose. Parmi celles-ci, on peut citer notamment les gommes vendues sous la dénomination de "Cellosize QP 44001 H" par la Société Amercol,
- la gomme de guar, notamment celles vendues sous la dénomination VIDOGLUM GH 175 par la société UNIPLECTINE et sous la dénomination JAGUAR C par la société MEYHALL,
- la gomme de guar quaternisée vendue sous la dénomination de "Jaguar C-13-S" par la Société Meyhall,
- les gommes de guar non-ioniques comprenant des groupements hydroxyalkyle en C_1-C_6 . On peut mentionner à titre d'exemple, les groupements hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle et hydroxybutyle. De telles gommes de guar sont notamment vendues sous les dénominations commerciales JAGUAR HP8, JAGUAR HP60 et JAGUAR HP120, JAGUAR DC 293 et JAGUAR HP 105 par la société MEYHALL, ou sous la dénomination GALACTASOL 4H4FD2 par la société AQUALON.
- les gommes de xanthane, de caroube, de scléroglycane, de gellane, de rhamsan, de karoya,
- les alginates, la maltodextrine, l'amidon et ses dérivés, l'acide hyaluronique et ses sels,
- les argiles, et notamment les montmorillonites, les hectorites, les laponites
- les acides polyacryliques réticulés tels que les "Carbopol" de la Société Goodrich,
- les polymères poly(méthacrylates de glycérile vendus sous les dénominations de "Hispagel" ou "Lubragel" par les Sociétés Hispano Quimica ou Guardian,
- la polyvinylpyrrolidone,
- l'alcool polyvinylique,
- les polymères et les copolymères réticulés d'acrylamide, tels que ceux vendus sous les dénominations

de "PAS 5161" ou "Bozapol C" par la Société Hoechst, de "Sepigel 305" par la Société Seppic, ou encore

- les homopolymères réticulés de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium vendus sous la dénomination de "Salcare SC95" par la Société Allied Colloid.
- les polymères associatifs et notamment les polyuréthanes associatifs.

[0052] Selon l'invention, l'agent épaississant est de préférence choisi parmi les polyuréthanes associatifs.

[0053] Les polyuréthanes associatifs sont des copolymères séquencés non ioniques comportant dans la chaîne, à la fois des séquences hydrophiles de nature le plus souvent polyoxyéthylénée et des séquences hydrophobes qui peuvent être des enchaînements aliphatiques seuls et/ou des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques.

[0054] En particulier, ces polymères comportent au moins deux chaînes lipophiles hydrocarbonées, ayant de 6 à 30 atomes de carbone, séparées par une séquence hydrophile, les chaînes hydrocarbonées peuvent être des chaînes pendantes ou des chaînes en bout de séquence hydrophile. En particulier, il est possible qu'une ou plusieurs chaînes pendantes soient prévues. En outre, le polymère peut comporter, une chaîne hydrocarbonée à un bout ou aux deux bouts d'une séquence hydrophile.

[0055] Les polymères peuvent être séquencés sous forme de tribloc ou multibloc. Les séquences hydrophobes peuvent donc être à chaque extrémité de la chaîne (par exemple : copolymère tribloc à séquence centrale hydrophile) ou réparties à la fois aux extrémités et dans la chaîne (copolymère multiséquéncé par exemple). Les polymères peuvent être également en greffons ou en étoile.

[0056] De préférence, les polymères sont des copolymères triblocs dont la séquence hydrophile est une chaîne polyoxyéthylénée comportant de 50 à 1 000 groupements oxyéthylénés. En général les polyuréthanes associatifs comportent une liaison uréthane entre les séquences hydrophiles, d'où l'origine du nom.

[0057] Par extension figurent aussi parmi les polyuréthanes associatifs, des polymères dont les séquences hydrophiles sont liées par d'autres liaisons chimiques, autre que la liaison polyuréthane, aux séquences lipophiles.

[0058] A titre d'exemple, des polymères associatifs utilisables dans l'invention, on peut citer le polymère C₁₆-OE₁₂₀-C₁₆ vendu par la société HULS (sous le nom Sérad FX1100, molécule à fonction uréthane et poids moléculaire moyen en poids de 1300), OE étant un motif oxyéthyléné. Comme polymère associatif, on peut aussi utiliser aussi le Rhéolate 205 à fonction urée vendu par la société RHEOX ou encore le Rhéolate 208 ou 204. Ces polyuréthanes associatifs sont vendus sous forme pure.

[0059] Le produit DW 1206B de chez RHOM & HAAS à chaîne alkyle en C₂₀ et à liaison uréthane, vendu à 20 % en matière sèche dans l'eau, peut aussi être utilisé.

[0060] On peut aussi utiliser des solutions ou dispersions de ces polymères notamment dans l'eau ou en milieu hydroalcoolique. A titre d'exemple, de tels polymères on peut citer, le Sérad FX1010, le Sérad FX1035 et le Sérad 1070 vendus par la société HULS, le Rhéolate 255, le Rhéolate 278 et le Rhéolate 244 vendus par la société RHEOX. On peut aussi utiliser le produit DW 1206F et le DW 1206J, ainsi que l'Acrysol RM 184 ou l'Acrysol 44 de la société RHOM & HAAS, ou bien encore le Borchigel LW 44 de la société BORCHERS.

[0061] Les polymères associatifs utilisables dans l'invention sont en particulier ceux décrits dans l'article de G. Fonnum, J. Bakke et Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci 271, 380.389 (1993).

[0062] Dans la composition selon l'invention, l'agent épaississant peut être présent en une teneur allant de 0,1 % à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 1 % à 10 % en poids.

[0063] Pour favoriser le séchage rapide de la composition après son application sur la peau et/ou les phanères, la composition peut comprendre des accélérateurs de séchage comme les solvants volatils et de préférence des solvants organiques volatils miscibles à l'eau, comme l'éthanol. La quantité de tels solvants organiques est choisie de telle sorte que la viscosité de la composition soit bien maintenue dans la gamme définie précédemment. Ces solvants organiques peuvent être présent dans la composition en une teneur allant jusqu'à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition, (notamment de 0,1 % à 15 %) et de préférence jusqu'à 10 % en poids (notamment de 0,5 % à 10 %). Par volatil, on entend un composé apte à s'évaporer au contact de la peau, à température ambiante.

[0064] La composition peut en outre comprendre d'autres ingrédients habituellement utilisés en cosmétiques. De tels ingrédients peuvent être notamment des agents plastifiants, des agents de coalescence, des charges, des matières colorantes comme les pigments ou les colorants, des cires, des tensio-actifs, des conservateurs, des huiles, des agents hydratants, des parfums qui sont bien connus de l'état de la technique. Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels additifs et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses dépôt tridimensionnel sur la peau et/ou les phanères soient conservées.

[0065] La composition peut être appliquée sur la peau à l'aide de tout applicateur connu de l'homme du métier tels que les brosses, les applicateurs à embout mousse, à plume floquée, en feutre, les pinceaux, les spatules.

[0066] La composition selon l'invention peut être également appliquée sur la peau à l'aide d'un pochoir : la composition ainsi déposée dans les parties évidées du pochoir conserve sa forme après le retrait du pochoir, donnant ainsi un maquillage sur la peau très décoratif.

[0067] L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

A/ Mesure de l'élongation

[0068] L'élongation du film obtenu est mesurée selon la norme ASTM Standards, volume 06.01 D 2370-92 'Standard Test Method for Tensile Properties of Organic Coatings'.

B/ Mesure de la dureté

[0069] La dureté du film est mesurée selon la norme ASTM D-43-66, ou la norme NF-T 30-016 (octobre 1981), à l'aide d'un pendule de Persoz.

Le film déposé sur le support doit avoir une épaisseur d'environ 300 microns avant séchage. Après séchage pendant 24 heures, à 30°C et sous une humidité relative de 50%, on obtient un film ayant une épaisseur d'environ 100 microns; on mesure alors sa dureté à 30°C et 50% d'humidité relative.

C/ Mesure du module de Young (ou module d'élasticité)

[0070] Le module de Young (module d'élasticité) est mesuré selon la norme ASTM Standards, volume 06.01 D 2370-92 'Standard Test Method for Tensile Properties of Organic Coatings'.

Le film déposé sur le support doit avoir une épaisseur d'environ 300 microns avant séchage. Après séchage pendant 7 jours à 21°C et sous une humidité relative de 50%, on obtient un film ayant une épaisseur d'environ 100 microns.

Les échantillons mesurés ont une largeur de 5 mm et une épaisseur de 100 microns. La distance entre les mors est de 25 mm. La vitesse de traction est de 1000 mm par minute.

Exemple 1 :

[0071] On a préparé, par simple mélange à température ambiante, une composition de maquillage de la peau comprenant les ingrédients suivants :

- dispersion aqueuse de polyester-polyuréthane (49 % de matières sèches) (AVALURE UR-425 de la société GOODRICH) 12 g MA
- fibres de polyéthylène (Short stuff 13038F de la société Mini Fibers) 7 g
- Colorant qs
- Conservateurs qs
- Eau qsp 100 g

[0072] Cette composition adhère bien sur la peau et confère un maquillage ayant l'aspect d'un tissu. Les fibres sont bien maintenues dans le film de polymère et le maquillage est bien résistant à l'eau et aux frottements.

Revendications

1. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin de la peau comprenant l'application sur la peau d'une composition cosmétique contenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, des fibres, caractérisé par le fait que la composition comprend un polymère filmogène sous forme de particules en dispersion aqueuse.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les fibres sont choisies parmi les fibres de soie, de coton, de laine, de lin, des fibres de cellulose, de polyamide, de viscose, d'acétate notamment d'acétate de rayonne, de poly-(p-phénylène-téréphtalamide), de polymère acrylique notamment de polyméthacrylate de méthyle ou de poly 2-hydroxyéthyl méthacrylate, de polyoléfine et notamment de polyéthylène ou de polypropylène, de verre, de silice, de carbone notamment sous forme graphite, de polytétrafluoroéthylène, de collagène insoluble, de polyesters, de polychlorure de vinyle ou de vinylidène, d'alcool polyvinylique, de polyacrylonitrile, de chitosane, de polyuréthane, de polyéthylène phtalate, des fibres de mélanges de polymères.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les fibres sont des fibres d'origine synthétique.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les fibres sont des fibres de polyamide, de poly-(p-phénylène-téréphtalamide), de cellulose ou de polyéthylène.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les fibres ont une longueur allant de 1 nm à 50 mm, de préférence de 10 nm à 5 mm.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les fibres ont une section comprise dans un cercle de diamètre moyen allant de 5 µm à 1 mm.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les fibres ont une section circulaire ou polygonale.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les fibres sont présentes en une teneur allant de 0,1 % à 99 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 50 % en poids, et mieux de 1 % à 30 % en poids.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le polymère filmogène est choisi dans le groupe formé par les polymères radicalaires, les polycondensats, les polymères d'origine naturelle et leurs mélanges. 5
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que les polymères radicalaires sont choisis dans le groupe formé par les polymères vinyliques résultant de la polymérisation de monomères choisis parmi les acides carboxyliques insaturés α,β -éthyléniques, les esters de cesdits acides, les amides de cesdits acides, les esters vinyliques, les monomères styréniques. 10
11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que les polycondensats sont choisis dans le groupe formé par les polyuréthanes, les polyester, les poliesters amides, les polyamides, les résines époxyesters. 15
12. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que les polymères d'origine naturelle sont choisis dans le groupe formé par la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les polymères cellulosiques insolubles dans l'eau, et leurs mélanges. 20
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le polymère filmogène est apte à former un film vérifiant au moins une des conditions physico-chimiques suivantes : 25
- . un module de Young inférieur à environ 200 MPa et/ou 30
 - . une elongation supérieure à environ 200%, et/ou
 - . une dureté inférieure à 110 secondes. 35
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le polymère filmogène est présent en une teneur en matière sèche allant de 1 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 5 % à 40% en poids. 40
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la composition comprend, en outre, au moins un additif choisi dans le groupe formé par les épaississants, les agents plastifiants, les agents de coalescence, les charges, les matières colorantes, les cires, les tensio-actifs, les conservateurs, les huiles, les agents hydratants, les parfums, et leurs mélanges. 45
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la composition est appliquée sur la peau à l'aide d'un pochoir. 50
17. Composition cosmétique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, un polymère filmogène sous forme de particules en dispersion aqueuse et des fibres, caractérisée par le fait que le polymère filmogène est un polyuréthane. 55
18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que les fibres sont choisies parmi les fibres de soie, de coton, de laine, de lin, des fibres de cellulose, de polyamide, de viscose, d'acétate notamment d'acétate de rayonne, de poly-(p-phénylène-téréphtalamide), de polymère acrylique notamment de polyméthacrylate de méthyle ou de poly 2-hydroxyéthyl méthacrylate, de polyoléfine et notamment de polyéthylène ou de polypropylène, de verre, de silice, de carbone notamment sous forme graphite, de polytétrafluoroéthylène, de collagène insoluble, de polyester, de polychlorure de vinyle ou de vinylidène, d'alcool polyvinylique, de polyacrylonitrile, de chitosane, de polyuréthane, de polyéthylène phtalate, des fibres de mélanges de polymères.
19. Composition selon l'une des revendications 17 ou 18, caractérisée par le fait que les fibres sont des fibres d'origine synthétique.
20. Composition selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, caractérisée par le fait que les fibres sont des fibres de polyamide, de poly-(p-phénylène-téréphtalamide), de cellulose ou de polyéthylène.
21. Composition selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, caractérisée par le fait que les fibres ont une longueur allant de 1 nm à 50 mm, de préférence de 10 nm à 5 mm.
22. Composition selon l'une quelconque des revendications 17 à 21, caractérisée par le fait que les fibres ont une section comprise dans un cercle de diamètre moyen allant de 5 μ m à 1 mm.
23. Composition selon l'une quelconque des revendications 17 à 22, caractérisée par le fait que les fibres ont une section circulaire ou polygonale.
24. Composition selon l'une quelconque des revendications 17 à 23, caractérisée par le fait que les fibres sont présentes en une teneur allant de 0,1 % à 99 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 50 % en poids, et mieux de 1 % à 30 % en poids.
25. Composition selon l'une quelconque des revendications 17 à 24, caractérisée par le fait que le po-

lyuréthane est choisi parmi les polyester-polyuréthanes et les polyéther-polyuréthanes.

- 26.** Composition selon l'une quelconque des revendications 17 à 25, caractérisée par le fait que polyuréthane est anionique. 5
- 27.** Composition selon l'une quelconque des revendications 17 à 26, caractérisé par le fait que le polymère filmogène de polyuréthane est apte à former un film vérifiant au moins une des conditions physico-chimiques suivantes : 10
- . un module de Young inférieur à environ 200 MPa et/ou 15
 - . une élongation supérieure à environ 200%, et/ou
 - . une dureté inférieure à 110 secondes.
- 28.** Composition selon l'une quelconque des revendications 17 à 27, caractérisée par le fait que le polyuréthane est présent en une teneur en matière sèche allant de 1 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 5 % à 40% en poids. 20 25
- 29.** Composition selon l'une quelconque des revendications 17 à 28, caractérisée par le fait qu'elle comprend, en outre, au moins un additif choisi dans le groupe formé par les épaississants, les agents plastifiants, les agents de coalescence, les charges, les matières colorantes, les cires, les tensioactifs, les conservateurs, les huiles, les agents hydratants, les parfums, et leurs mélanges. 30 35
- 30.** Utilisation de fibres et de polymère filmogène sous forme de particules en dispersion aqueuse dans une composition cosmétique de maquillage de la peau pour obtenir un maquillage de bonne tenue et/ou résistant à l'eau et/ou aux frottements et/ou camouflant la peau. 40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 00 40 1973

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
A	EP 0 336 900 A (WARNER-LAMBERT CO.) 11 octobre 1989 (1989-10-11) * revendications 1,16 *	1	A61K7/02 A61K7/48
A	EP 0 100 194 A (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 8 février 1984 (1984-02-08) * exemple 21 *	17	
A	WO 97 29734 A (L'OREAL) 21 août 1997 (1997-08-21) * exemple 10 *	1	
L	WO 00 06114 A (COLOR ACCESS, INC.) 10 février 2000 (2000-02-10) * page 6, alinéa 3; revendications 1,9; exemple 1 *	1,17	
A,D	DATABASE CHEMICAL ABSTRACTS 'en ligne! STN; abrégé 123: 237 559, XP002133921 * abrégé * & JP 07 196440 A (SHISEIDO CO., LTD) 1 août 1995 (1995-08-01)	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			A61K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 13 octobre 2000	Examineur Glikman, J-F
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.82 (F04002)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 00 40 1973

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 13-10-2000.
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

13-10-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 336900 A	11-10-1989	US 4992476 A	12-02-1991
		AU 3232589 A	05-10-1989
		DK 159989 A	05-10-1989
		FI 891591 A	05-10-1989
		JP 2015021 A	18-01-1990
		NO 891378 A	05-10-1989
		NZ 228561 A	25-06-1991
		PH 25786 A	05-11-1991
		PT 90198 A, B	10-11-1989
		ZA 8902282 A	29-11-1989
EP 100194 A	08-02-1984	US 4481126 A	06-11-1984
		CA 1210300 A	26-08-1986
		US 4693840 A	15-09-1987
WO 9729734 A	21-08-1997	FR 2744632 A	14-08-1997
		AU 1557097 A	02-09-1997
		CA 2215512 A	21-08-1997
		EP 0820267 A	28-01-1998
		JP 11500455 T	12-01-1999
		US 6001338 A	14-12-1999
WO 0006114 A	10-02-2000	AU 5004699 A	21-02-2000
JP 07196440 A	01-08-1995	AUCUN	

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82